# CLOTH FOR REINFORCING RESIN AND LAMINATED BOARD BY USING THE SAME

Publication number: JP2001055642
Publication date: 2001-02-27

Inventor: ISHIDA TETSUYA; FUJII MIKIYA; KASAI ARATA

Applicant: NITTO BOSEKI CO LTD

**Classification:** 

- international: D03D1/00; D03D15/12; H05K1/03; D03D1/00;

D03D15/12; H05K1/03; (IPC1-7): D03D1/00;

D03D15/12; H05K1/03

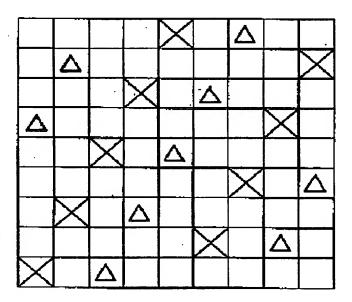
- european:

Application number: JP19990228083 19990812 Priority number(s): JP19990228083 19990812

Report a data error here

### Abstract of JP2001055642

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cloth for reinforcing a resin having excellent dimensional stability and surface smoothness by weaving a glass fiber cloth of a warp or weft double satin weave and making the same orientation of the textures of surface and reverse sides. SOLUTION: This cloth for reinforcing a resin is obtained by weaving a warp double satin or weft double satin weave by using a glass fiber yarn having an essentially low twist at 0-20 twists/25 mm with a single fiber having 3-25 mm filament diameter and 25-200 TEX yarn fineness so as to make the arrangement of the texture points at the surface side and the arrangement of the texture points in the reverse side by viewing from the surface side become a same orientation. After removing a bundling agent at the fiber surface by heat- and oil removaltreating the cloth, a prepreg is obtained by surface-treating the cloth with a silane coupling agent, then impregnating with a resin vamish and heat-drying, and a laminated board for a printed circuit is produced by using the obtained prepreg.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



2 W2214-02



(19) 白本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-55642

(P2001-55642A) (43)公開日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
D03D 1/00		D03D 1/00	A 4L048
15/12		15/12	Α
H05K 1/03	610	H05K 1/03 61	0 T

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号	特願平11-228083	(71)出願人	000003975
			日東紡績株式会社
(22)出願日	平成11年8月12日(1999.8.12)		福島県福島市郷野目字東1番地
		(72)発明者	石田 哲也
			福島県福島市野田町7-13-64
		(72)発明者	藤井 幹也
			福島県福島市鎌田字月ノ輪山5-80
		(72)発明者	河西 新
			福島県福島市蓬▼莱▲町3-2-17
		Fターム(参	考) 4L048 AA03 AA48 AC09 BA01 BA11
			CA00 CA15 DA41 DA43 EB00
		1	

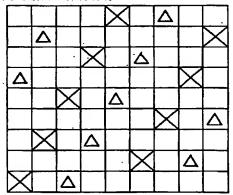
# (54) 【発明の名称】樹脂補強用クロス及びそれを用いた積層板

## (57)【要約】

【課題】そりねじれが少なく、表面平滑性の良い積層板 を作ることができる、樹脂補強用クロスを提供する。

【解決手段】緯2重朱子織り、或いは経2重朱子織りの表の組織点の配列と裏面の組織点の配列が各々の表面から見たとき、鏡に映した関係になるように配列することにより課題を解決するクロスを製造した。

# 緯2重9枚朱子織り(表表面)



# 【特許請求の範囲】

、【請求項1】 緯2 重朱子織りクロス、または経2 重朱子織りクロス表面の組織点の配置と表面側から見た裏面の組織点の配置が同じ配列であることを特徴とする樹脂補強用クロス。

1

【請求項2】 樹脂補強用クロスを構成する材料がガラス繊維である請求項1記載のクロスを使用したことを特徴とするプリント配線板用積層板。

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、FRPなどの補強に使用されるアラミド繊維クロス、炭素繊維クロス、ガラスクロス、あるいは電子機器、電気機器、コンピュータ、通信機器等に用いられるプリント配線板に用いられるガラスクロスに関するものである。

### [0002]

【従来の技術】ガラス繊維は、優れた耐熱性、寸法安定 性、電気特性等をもつため樹脂の補強に用いられ、エレ クトロニクス分野で広く使われており、特に、ガラスヤ ーンを製織したガラス織布は、その優れた特性からFR 20 P或いはプリント配線基板用素材としての需要が多い。 これらの積層板は、ガラス織布などの基材にエポキシ樹 脂等の熱硬化性の樹脂組成物を含浸し、この含浸した樹 脂を半硬化状態にしたプリプレグを所要数枚重ね、さら に、プリント配線板板用基板としては必要に応じてこの 片面または両面に銅箔等の金属箔を重ね、これを加圧、 加熱して樹脂を硬化させて製造するものである。近年、 プリント配線板に、IC等の部品を自動挿入する実装方 式が増えている。この部品を自動挿入するためには、ピ ン孔の位置が正確であることが必要とされる。しかしな 30 がら、プリント配線板製造の加熱プレス工程で、ガラス クロスに内在する撚り、織りが原因の歪み、或いは加熱 による樹脂の硬化の部分的な違いなどにより、プリント 配線板にそりねじれが発生する。更にソルダーレジスト の乾燥、ヒュージング等の加熱などを伴い、プリント配 線板は高温加熱、冷却が繰り返される過酷な条件にさら されている。この為、寸法変化が工程毎に違いプリント 配線板のそりねじれが違うので、位置決めの際に工程が 変わるたびに補正が必要となる場合がある。

【0003】そりねじれ、寸法変化が起きる原因の1つ 40 に、例えば平織りガラスクロスは、たて糸、よこ糸共に上下し交差しているためクロスの巾あるいは長さより長い糸を使用しなければならない、糸の織縮みがあり、この織縮みの不均一さが積層板のそり、ねじれ、寸法安定性に影響していると考えられている。この織縮みを少なくする方法として、特開平10-37038号公報のように、織密度の高いガラスクロスにしたり特開平7-292543号公報のように、よこ糸の番手が、たて糸の番手よりも大きいものを使用する例がある。あるいは、織り方を綾織り、朱子織りなどにしてクロスを構成する 50

糸の組織点(交錯点、織り目)を少なくする方法も考えられている。

【0004】また、積層板表面に配置して回路を作る銅 箔の厚さは5-10μmの極薄のものが使用され、回路 のファインライン化が進み、50-80 μmの幅に形成 されている。このため積層板の表面の平滑性と銅箔との 接着性の向上も望まれている。そのため、寸法安定性と 表面平滑性を同時に改善する方法として、高圧柱状のウ オータージェットによりガラスクロスを構成するガラス 10 繊維を開繊する特許第188892号などの方法が開示 されている。しかしながら、このような方法において も、前記の課題はまだ残されており、更なる改善が望ま れていた。また、FRPの補強材料の分野でも、高強度 が要求される航空機の材料に用いられる炭素繊維補強材 料では、材料を構成する繊維束が出来る限り曲がりの少 ないものが望まれ、主として一方向性の強化材が使用さ れるが、クロスを使用するときは8枚朱子織りのクロス が用いられることが多い。しかしながら、朱子織りは織 物の組織点の数が少ないので、クロスが柔軟すぎて、取 り扱い中に目曲がりなどが起きやすく取り扱いにくい、 またクロスに表と裏があり特定の方向に成形品が反る場 合がある。

### [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明ではこのそりね じれを減少させ、同時に表面平滑性を向上させプリント 配線板などの製品歩留まりを向上させようとするもので ある。この様な目的で従来は、綾織り、朱子織りのクロ スにより、たて糸とよこ糸の組織点を減少させることに より、織りちぢみを少なくし、平滑性を上げることが試 みられた。しかしながら、綾織りは、たて糸とよこ糸の 組織点が隣接し、組織点が斜めに走る斜文線を有する組 織で、組織点に沿ってプリント配線板中の歪みが集中し 易くそりねじれの原因となりやすい。また朱子織りは、 たて糸、よこ糸の組合せが連続することなく一定の間隔 で配置されているので、綾織りのような欠点はないが、 表と裏があるため、プリント配線板に成形したものはク ロスの表と裏の歪みに差があり、そりねじれとして現れ やすい。プリント配線板のようにそり、ねじれを嫌う用 途においては、それらを最小にするためには、朱子織り クロスを使用したプリプレグで積層板を製造するときプ リプレグ上に積層するプリプレグを、平面上で90度回 転し、更に反転し表裏を逆にして重ねる必要があり、作 業が煩雑で間違いが起こりやすく、実際の積層板の製造 工程においては実用的ではないという問題がある。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、補強繊維 クロスのたて糸、よこ糸の交点である組織点を少なくす ることによりたて糸、よこ糸が交差して曲がる量を減少 させ、樹脂補強成型品の寸法変化率を従来の平織りガラ スクロスよりも小さくし、反りねじれを小さくし、成型 品の表面平滑性を向上させ、また、扱い性がよいガラス、クロスを作るべく検討した結果、従来の朱子織りを改良することによりこれらの問題を解決したものである。朱子織はたて糸、よこ糸の組織点が連続することなく一定の規則でまばらに離散している。そのため周囲の糸で組織点が囲まれた形状となるので積層板の平滑性の向上には良い影響を与える。

【0007】本発明では、従来の朱子織りを1種類のた て糸と2種類のよこ糸により表よこ糸とたて糸からなる 表面の朱子織りと裏よこ糸とたて糸からなる裏面の朱子 10 織りからなる緯2重の朱子織りとし、或いはその逆の経 2 重朱子織りとし、かつ表と裏の織り目の配列を同じに することにより、そりねじれの少ない、寸法安定性の良 い、表面平滑性の向上したFRP用の補強クロス、或い はプリント配線基板用のガラスクロスとして用いること に成功したものである。本発明の緯2重朱子織り或いは 経2重朱子織りの表と裏の織り目の配列を同じにすると は、つぎの様なことである。朱子織りクロスの表面の組 織点の配置と表面側から見た裏面の組織点の配置が同じ 配列である。別の言葉で表せば、表面と裏面の組織点群 20 を縦、横或いは斜め方向に適当に平行移動したものの、 お互いの表面の組織点が鏡に映した関係であることであ る。この様に配置した表面と裏面の組織点は、表と裏の 組織点が重なることはないが、隣り合う場合と間隔をお いて存在する場合がある。隣り合う場合は、積層板がそ の組織点で僅かに部分的に薄くなりやすいので、好まし くは表面と裏面の組織点は互いに1目以上離れることが 望ましい。

【0008】本発明では、朱子織りにする事によりたて 糸とよこ糸の交点を減少させ、たて糸とよこ糸の織り縮 30 み量を減少させると共に、緯或いは経2重朱子織りとし てクロスの表と裏の織組織を同じとし、単純朱子織りの 欠点であるクロスの表裏をなくしたもので、積層板のそりねじれが少なく、寸法安定性がよく、表面平滑性に優れたものである。また、本発明の経或いは緯2重朱子織りクロスには、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維な ど通常の補強用繊維が使用でき、更に、それらは、FR P用に使用することが出来る。本発明を構成する補強用の繊維は前記の通常使用されるクロスを織ることのできる繊維であればよく、特殊な物ではないので以後ガラス 40 繊維を代表品種として説明する。

【0009】ガラスクロスを構成するガラス繊維としては、ガラス繊維強化樹脂積層板の強化材として従来から使用されているEガラス、Sガラス、Dガラス等のガラス繊維を用いることができる。これらのガラス繊維から構成されるガラスクロス用のヤーンは、特殊なものではない。そのフィラメントの直径は $3-25\mu$ mであり、より好ましくは、 $5-9\mu$ mの単糸のヤーンが好ましい。ヤーンの太さは1000m当たりのg  $\pi$ 数であるTEXで表されるが、使用可能なTEXの範囲は、たて

糸、よこ糸で差がなく、2.5-200TEXであり、 好ましくは5-150TEXのものがプリント配線板用 の基材として巾広く使用されている。2.5Tex以下 では、ヤーンが弱すぎて製造上問題があり、200Te x以上のものを使用してもなんら不都合はなく、必要に 応じ製造可能であるが通常この程度の太さ以上のもの は、用途がほとんどないので使用されることが少ない。

【0010】このガラス繊維ヤーンの撚り数は樹脂の含浸性、後処理によるガラスクロスの繊維の開繊性などの点から、甘撚りの単糸が望ましい。数値で表せば、完全無燃りの0を含めて0-2.0回/25mm、より好ましくは1.0回/25mm以下が良い。また撚り数が2.0以上では、片撚り糸であるため、製織時の作業性が悪くなる。このガラス繊維ヤーンを用いた、緯2重朱子織り或いは経2重朱子織りでは、たて糸とよこ糸の打ち込み本数、及びクロスの単位面積当たり重量、使用するたて糸とよこ糸のTEXの組合せ、クロスのたて糸とよこ糸の単位面積当たりの重量比などは、クロスの取り扱い性、成形した積層板の表面平滑性など要求される性能、品質に応じて実験或いは経験により決められる。

【0011】上記の条件を満たすように製織した経或いは緯2重朱子織ガラスクロスは、通常のプリプレグを製造するガラスクロスの処理と同様の処理がされる。例えば、ガラス繊維の表面に付着している集束剤を加熱脱油により除去後、シランカップリング剤により表面処理した後、樹脂ワニスを含浸させて加熱乾燥することによって、プリプレグを作成することが出来る。また、樹脂の含浸速度を速め、表面平滑性を向上させるため公知の水流などによる開繊処理を施しても良い。

【0012】本発明の製品を使用するとき、各種の公知 の表面処理を施すことが出来るが、主として、公知のシ ランカップリング剤が適宜使用される。例えば、シラン カップリング剤は通常水溶液、またはアルコール類、ケ トン類、グリコール類、エーテル類、ジメチルホルムア ミド等の有機溶媒の溶液、あるいは水とこれら有機溶媒 との混合溶媒の溶液として0.1-5重量%の濃度で使 用される。ガラス繊維の表面に付着させるシランカップ リング剤の量(固形分基準)としては、 0.01-1. 5 重量%である。また、加熱脱油などによって除 く必要のない集束剤の場合はこの様な処理をしないこと もある。プリプレグ用の樹脂としては、エポキシ樹脂、 フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド 樹脂など公知の熱硬化性樹脂を用いることができる。中 でもエポキシ樹脂が好ましい。ガラスクロスに樹脂を含 浸させるにあたって、プリプレグ中の樹脂量が、プリプ レグ単重の50-80重量%の範囲になるように設定す るのが好ましい。

【0013】緯2重朱子織りのガラスクロスは表よこ 糸、たて糸、裏よこ糸の3層からなり、経2重朱子織り 50 のガラスクロスはこの逆で裏表がないので、このガラス

クロスを使用したプリプレグで作った積層板はそり、ね むれがない。このプリプレグを用いて積層板を作成する には、プリプレグを必要枚数重ねるとともに、さらに必 要に応じてその外側に金属箔を重ね、これを加熱加圧成 形することによって作成する。複数枚積層するときは、 たて糸を基準に90度、0度と90度回転させて重ねる と、出来た積層板はたて糸/よこ糸の重量比が1になり 寸法安定性の異方性をなくし、また織りによる歪みが分 散され、そり、ねじれを更に小さくする事が出来る。

【発明の効果】このように、経或いは緯2重朱子織りと し、表と裏の組織点(交錯点、組織点)の構成を同じに したので、単純朱子織りのクロスの利点である優れた寸 法安定性と表面平滑性に加えて、 緯2 重朱子織りでは更 に下記の利点がある。経2重朱子織りについても同様で

1、クロスの表裏がなくなったので、積層単位が最低1 枚で、そり、ねじれの小さい、表面平滑性の良い繊維補 強樹脂板を作ることが出来る。単純朱子織りの場合、反 り、ねじれを最小にするには、最低で2枚の積層が必要 20 で、繊維の層数が4層となり、本発明のクロスは繊維層 が表緯糸、たて糸、裏よこ糸の3層で、1層少なく出来 る。

2、クロスに表裏がないので、プリプレグの表と裏の樹 脂含浸量に差がなくなり、そり、ねじれが小さくなる。 3、表よこ糸、たて糸、裏よこ糸の3層構造なので目ず れ、目曲がりが起きにくく、単純朱子織りクロスに較べ て取り扱い易い。

[0015]

[0014]

مانتها

【実施例】つぎに本発明を実施例に基づいて説明する。 <実施例1>たて糸にECG75 1/0 12、よこ 糸に ECG37 1/0 12のガラス繊維ヤーンを 用い、たて糸の本数を43本/25mmとし、よこ糸の

エポキシ樹脂ワニスの組成表

エピコート1001 (油化シェルエポキシ(株)製) 80重量部 (油化シェルエポキシ(株)製) 20重量部 エピコート154 4重量部

40

ジシアンジアミド

ベンジルジメチルアミン ジメチルホルムアミド

【表1】

打ち込み本数を80本/25mmとして、表の組織点を 飛び数2で配置し、裏の組織点は基準点を表の基準点か ら3本目のたて糸にし、表面側から見て、表と同じ配列 となるよう平行移動した。単重が432g/m2であ る、緯2重9枚朱子織り(飛数2)のEガラスクロスを 得た。このガラスクロスを加熱脱油したのち、酢酸 0. 1wt%含んだ蒸留水中にγ-メタクリロキシプロピル トリメトキシシランを 0.5wt%溶解させた処理液に 浸し、ピックアップ量が30%になるようマングルで絞 10 り、110℃で5分乾燥した。そしてこのガラスクロス に別表のエポキシ樹脂ワニスを含浸させた後、150度 ℃、5分間の条件で加熱乾燥し、溶媒を除去して樹脂量 65重量%、溶融粘度300ポイズのプリプレグを得 た。つぎにこのプリプレグを1層のみ使用し、上下に1 8μmの銅箔を重ねて、温度170℃、圧力30kg/ cm2、時間70分間の成形条件で加熱加圧成形して、 ガラスエポキシ両面銅貼積層板を得た。各種の試験を行 い結果を表1に示した。

【0016】<比較例1>ECG75 1/0 1Zの ガラス繊維ヤーンを使用した、たて糸44本/25m m、よこ糸32.5本/25mm、単重208g/m2 の平織りクロスを2枚使用した他は実施例1と同様にし て、ガラスエポキシ両面銅貼積層板を得た。各種の試験 を行い結果を表1に示す。

【0017】<比較例2>たて糸にECG75 1/0 12、よこ糸に ECG37 1/0 12のガラス 繊維ヤーンを用い、たて糸の本数を43本/25mmと し、よこ糸の打ち込み本数を40本/25mmとして、 単重が332g/m2である、9枚朱子織り(飛数2) 30 のEガラスクロスを得た。この織物を使用したプリプレ グを、表面を上にして2枚積層したほかは、実施例1と 同様にして、ガラスエポキシ両面銅貼積層板を得た。 [0018]

0.2重量部

3 0 重量部

[0019]

### 物性测定結果

		実施例1	比較例1	比較例 2
使用糸	たて糸	ECG75	ECG75	ECG75
	よこ糸	ECG37	ECG75	ECG37
打込本数	たて糸	43本	44本	43本
(本 25㎜)	よこ糸	80本	32.5本	40本
単重 (g/m2)		432	208	332
織布形態		緯2重9枚	平織り	9枚朱子織
		朱子綠	ļ	(飛数2)
		(飛数2)	İ	
寸法変化率	たて糸方向	-0.005	-0. 008	-0.009
(%)	よこ糸方向	~0. 01	-0. 03	-0.073
表面平滑性	たて糸方向	2. 3	3. 0	4. 1
Rmax (fi	よこ糸方向	2.4	4. 4	2. 9
(µ m)	45度方向	3. 0	4. 7	2.8
反り (mm)		2.0	3.5	5.0
積層枚数		1	2	2

寸法変化率の単位:

表面平滑性の単位: MAX値 µm

【0020】1、試験方法

1-1、寸法変化率の測定

中で30分加熱し室温まで、冷却し積層板の長さを測定 し、加熱前と比較した。

1-2、表面平滑性測定法 実施例1、較例1、2で 作成した両面銅箔張り積層板を試料とし、表面平滑性を 測定した。測定値はMAXの値である。

測定方法 : JIS B0601 「表面粗さ測定法」 に準拠

100cm2のサンプル表面内の各点線上の10箇所 (合計60箇所)で1箇所の長さを10mmとし、万能 形状測定機(小坂研究所株式会社製、商品名SEF-1 30 〇 : 裏表面の組織点の位置。 A)を使用して測定した。

1-3、そりの測定方法

平らな定盤の上に150mm×150mmに切断した試 験片を定盤の上に静置し1辺の中央部に500grの分 プレス成形した銅箔張り積層板を170℃の熱風乾燥機 20 銅をのせた後、対向する辺と定盤の隙間をJIS B 7514に規定するA級直定規で0.1mmまで測定す

【図面の簡単な説明】

【図1】緯2重9枚朱子織り(飛数2)の組織点の表表 面配置例

【図2】図1の緯2重9枚朱子織り(飛数2)の組織点 の裏表面配置例

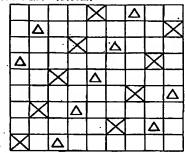
【記号の説明】

× :表表面の組織点の位置。

△ :表表面から見た裏表面の組織点の位置。

【図1】

韓2重9枚朱子織り(安安面)



【図2】

緯2m9枚朱子齢り(真安面)

